

**HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND LAMINATE USING SAME**

**Patent number:** JP2000154232  
**Publication date:** 2000-06-06  
**Inventor:** EKUSA SHIGERU; TOBISAWA AKIHIKO  
**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO  
**Classification:**  
**- international:** C08G59/24; B32B27/38; C08G59/46; C08J5/24; C08L63/00; H05K1/03; C08G59/62  
**- european:**  
**Application number:** JP19980330931 19981120  
**Priority number(s):** JP19980330931 19981120

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000154232**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an epoxy resin excellent in heat resistance, and also a prepreg and a laminate using the same. **SOLUTION:** The resin composition comprises, as essential components, (A) a brominated bisphenol A epoxy resin having an epoxy equivalent of 200 to 700, (B) a bromination-free liquid bisphenol A epoxy resin having an epoxy equivalent of 170 to 200, (C) a novolac-epoxy resin, (D) tetrabromobisphenol A, and (E) dicyandiamide. A prepreg and a flame-retardant laminate make use of the composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154232

(P2000-154232A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24	4 F 0 7 2
B 3 2 B 27/38		B 3 2 B 27/38	4 F 1 0 0
C 0 8 G 59/46		C 0 8 G 59/46	4 J 0 0 2
59/62		59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-330931

(22) 出願日 平成10年11月20日 (1998. 11. 20)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目6番8号

(72) 発明者 江草 繁

東京都品川区東品川2丁目6番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 飛澤 晃彦

東京都品川区東品川2丁目6番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性の優れたエポキシ樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板を提供すること。

【解決手段】 (A) エポキシ当量が200~700である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量が170~200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) テトラプロモビスフェノールA、及び(D) ジシアンジアミドを必須成分としてなることを特徴とする樹脂組成物、及びこれを使用したプリプレグ及び難燃性積層板。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)エポキシ当量が200～700である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)エポキシ当量が170～200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(C)ノボラックエポキシ樹脂、(D)テトラプロモビスフェノールA、及び(D)ジシアンジアミドを必須成分としてなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項3】 請求項2記載のプリプレグを1枚以上重ねあわせ加熱加圧してなることを特徴とする難燃性積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性の優れたエポキシ樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電気及び電子機器部品等に広く使用されている積層板は、溶剤に溶解したエポキシ樹脂等をガラスクロスに塗布乾燥してプリプレグを製作し、得られたプリプレグを加熱加圧して製造している。このとき樹脂を希釈するために一般的に有機溶剤が使用されるが、環境問題及び製造効率を考慮すると出来るだけ少なくすべきである。

【0003】ガラスエポキシ積層板において、エポキシ樹脂の硬化剤として様々なものが使用されており、主としてアミン系化合物、ノボラック樹脂、酸無水物があげられる。積層板に要求される特性として重要な半田耐熱性を考慮すると、アミン系化合物が望ましく、特にジシアンジアミドは硬化物の耐熱性に優れ、ガラス転移点が高くなる特徴をもつため、エポキシ樹脂の硬化剤として有用である。しかしながらジシアンジアミドは溶解性が極めて悪く、使用するには多くの溶剤を使用する必要がある。溶剤使用量を減少させるためには、硬化剤としてノボラック樹脂、酸無水物を使用すればよいが、これらの硬化剤を使用した硬化物は耐熱性が劣る欠点がある。また、一般にエポキシ樹脂は、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されており、通常臭素化することによって難燃化されている。しかしながらエポキシ樹脂を臭素化した場合、樹脂粘度が上昇し、また溶解性が低下するため、多量の溶剤を使用する必要がある。

【0004】前述のように、エポキシ樹脂のプリプレグ製造時に、樹脂を希釈するために用いる溶剤は、環境問題及び製造効率を考慮すると出来るだけ少なくすべきであるが、エポキシ樹脂硬化剤において、ジシアンジアミドは優れた硬化物特性を有するが、溶解性が極めて悪く、多くの溶剤を必要とする。また、難燃化のためにエポキシ樹脂を臭素化した場合も、多量の溶剤を使用する

必要がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、エポキシ当量が170～200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAとジシアンジアミドを併用することで、プリプレグ製造時に使用する溶剤を削減でき、得られた樹脂組成物は耐熱性に優れていることを見いだした。即ち、本発明は、プリプレグ製造時に使用する溶剤量が少なく、かつ、十分な耐熱性を有するエポキシ樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)エポキシ当量が200～700である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)エポキシ当量が170～200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(C)ノボラックエポキシ樹脂(D)テトラプロモビスフェノールA、及び(E)ジシアンジアミドを必須成分としてなることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。そして、前記樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ、さらに前記プリプレグを1枚以上重ねあわせ加熱加圧してなることを特徴とする銅張積層板に関するものである。

【0007】臭素化エポキシ樹脂の代わりにテトラプロモビスフェノールAを使用すれば、溶剤使用量を減らすことが可能となる。臭素化エポキシ樹脂は粘度が高く、また溶解させるために大量の溶剤を必要とする。一方、テトラプロモビスフェノールAは液状エポキシ樹脂に容易に溶解し、溶剤を必要としない。テトラプロモビスフェノールAはエポキシ基と反応するが、このため、樹脂の硬化時において、ジシアンジアミドと反応するエポキシ基数が少なくなる。すなわち、一定量の樹脂中に含まれるジシアンジアミドの量を減少させることができ、ジシアンジアミドの量が減少すれば、溶剤使用量を減らすことができる。テトラプロモビスフェノールAはエポキシ基と速やかに反応し、エポキシ樹脂の鎖長を延長し樹脂粘度を増加させるため、プリプレグを製造するときに熔融粘度の高いエポキシ樹脂を使用する必要がなく、ガラスクロスに対する含浸性も低下しない。

【0008】本発明で用いる(A)エポキシ当量が200～700である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂はエポキシ樹脂100重量部中、20～80重量部が望ましい。20重量部未満では難燃性が不足し、80重量部を超えると樹脂組成物の粘度が低下せず溶剤を十分に削減できない。

【0009】本発明で用いる(B)エポキシ当量が170～200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂100重量部中、15～30重量部であることが望ましい。15重量部未

満では樹脂組成物の粘度が低下せず溶剤を十分に削減できず、30重量部を超えるとプリプレグにベタツキが生じハンドリングが難しくなり、また保存期間が短くなる。

【0010】本発明で用いる(C)ノボラックエポキシ樹脂は、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂などがあげられる。エポキシ樹脂100重量部中、10～50重量部であることが望ましい。10重量部未満では樹脂組成物の耐熱性が低下するため好ましくなく、30重量部を超えると樹脂組成物の粘度が低下せず溶剤を削減できないため好ましくない。樹脂組成物に耐熱性をもたせることを目的として、一部ハロゲン化することは差し支えない。

【0011】本発明で用いる(D)テトラプロモビスフェノールAは、(A)、(B)及び(C)成分の合計量のエポキシ樹脂100重量部に対し20～50重量部が望ましい。20重量部未満では溶剤削減量が少なく、50重量部を超えると耐熱性が不足し好ましくない。

【0012】本発明では、(A)エポキシ当量が200～700である臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)エポキシ当量が170～200である臭素化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(C)ノボラックエポキシ樹脂、(D)テトラプロモビスフェノールA、及び(E)ジシアンジアミドを必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の硬化促進剤、カップリング剤、その他の成分を添加することは差し支えない。

【0013】本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスはガラス繊維、ガラス不織布紙、あるいはガラス繊維以外を成分とする布等の基材に塗布含浸させ、80～200℃で乾燥させることによりプリプレグを得、このプリプレグは加熱加圧してプリント配線板に好適に積層板ないし金属箔張積層板を製造することに用いられる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、半田耐熱性に優れたプリプレグ、及び積層板を提供するものである。

【0014】

【実施例】以下、本発明について実施例及び比較例によ

り具体的に説明する。ここで、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0015】(実施例1)臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エピコート5047:エポキシ当量550、臭素化率23%)67部、液状ビスフェノールAエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エピコート828:エポキシ当量190)22部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690:エポキシ当量210)11部、テトラプロモビスフェノールA24重量部、ジシアンジアミド3.2部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部に、ジメチルホルムアミドを加え、不揮発分濃度65%となるようにワニスを調製した。このときワニスが25℃で10PSとなった。このワニスを用いて、ガラスクロス(厚さ0.18mm、日東紡績(株)製)100部にワニス固形分で80部含浸させて、150℃の乾燥機で5分乾燥させ、樹脂含有量44.4%のプリプレグを作成した。上記プリプレグを6枚を重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm<sup>2</sup>、温度190℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

【0016】エポキシ樹脂ワニスの特性、及び得られた両面銅張積層板について、特性を測定した。結果は配合成分及び割合とともに表1及び表2に示す。半田耐熱性、ピール強度についてはJIS C 6481に準じて測定した。半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。

【0017】(実施例2～4、及び比較例1～2)表1及び表2に示した配合成分と割合にて、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張り積層板を作成した。評価結果を表1及び表2に示す。表1に示す実施例では、いずれも溶剤添加量が少ないが粘度は低く、半田耐熱性は優れていることがわかる。

【0018】

【表1】

項目 (配合成分及び特性)	Ep当量	Br化率	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
配合量 (重量部)	ビスフェノールAエポキシ樹脂 <sup>1)</sup>	550	23	87.1	71.4	75.2	78.7	42.8
	ビスフェノールAエポキシ樹脂 <sup>2)</sup>	190		22.0	18.3	14.8	11.9	37.7
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 <sup>3)</sup>	210		10.9	10.4	9.9	9.4	19.5
	テトラブromビスフェノールA ジシアニジアミド		60	23.6	22.4	21.3	20.4	27.0
				2.1	2.0	1.9	1.8	2.8
	2-エチル-4-メチルイミダゾール			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
ワニス 特性	溶剤添加量			70.8	68.0	70.8	69.4	71.2
	固形分濃度(%)			64.0	64.7	63.6	63.8	64.6
	ワニス粘度(PS:25℃)			10	9	10	10	11
銅張り層 板特性	半田耐熱性			異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	外層ピール強度(kN/m)			2.0以上	2.0以上	2.0以上	2.0以上	2.0以上
	ガラス転移温度(DMA法)			151	148	143	142	153

【0019】

【表2】

項目 (配合成分及び特性)	Ep当量	Br化率	比較例1	比較例2	
配合量 (重量部)	ビスフェノールAエポキシ樹脂 <sup>1)</sup>	550	23	84.8	84.8
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 <sup>3)</sup>	210		15.2	15.2
	フェノールノボラック樹脂 <sup>5)</sup>				25.0
	ジシアニジアミド			2.4	
	2-エチル-4-メチルイミダゾール			0.15	0.15
ワニス 特性	溶剤添加量			87.4	76.7
	固形分濃度 (%)			54.0	62
	ワニス粘度 (PS: 25℃)			9	10
銅張り層 板特性	半田耐熱性			異常なし	あり
	外層ピール強度 (kN/in)			2.0以上	1.7
	ガラス転移温度 (DMA法)			145	180

【0020】表1及び表2の注

Ep当量：エポキシ当量、Br化率：臭素化率

- 1) 油化シェルエポキシ社製エピコート5047
- 2) 油化シェルエポキシ社製エピコート828
- 3) 大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690
- 4) 住友デュレズ社製PR-51470

【0021】

【発明の効果】本発明の耐熱性エポキシ樹脂組成物は、多層プリント配線板を含むプリント配線板に適用された場合に、その製造時に使用する溶剤量が少なく、環境問題への対策として有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 63/00  
H05K 1/03

識別記号  
610

FI  
C08L 63/00  
H05K 1/03

(参考)

Z  
610L

Fターム(参考) 4F072 AB01 AB09 AD27 AD29 AE04  
AE06 AF24 AF30 AG03 AH02  
AH21 AJ04 AL13  
4F100 AB17 AB33 AG00 AH03A  
AH03B AH05A AH05B AK33A  
AK33B AK53A AK53B AL06A  
AL06B BA01 BA02 BA03  
BA04 BA05 BA14 DH01A  
DH01B EJ82A EJ82B GB43  
JJ03 JJ07  
4J002 CD05X CD06Y CD12W EJ056  
ER027 FD147 GQ00  
4J036 AA06 AD01 AD05 AF06 DB07  
DC30 FA09 FA10 JA11 KA03

BEST AVAILABLE COPY